

COMPOSITION POUR LE NETTOYAGE D'ARTICLES SOUILLES,
NOTAMMENT D'ARTICLE D'OPTIQUE, ET PROCEDE DE
NETTOYAGE DE TELS ARTICLES

5 L'invention concerne d'une manière générale le nettoyage d'articles souillés par des salissures en matériaux organiques et, plus particulièrement, des matériaux durcissables ou durcis, tels que des matériaux polymérisables ou réticulables ou au moins partiellement polymérisés ou réticulés.

10 Plus spécifiquement, les articles visés sont des moules ou parties de moule utilisés pour la fabrication d'objets en matière plastique thermoplastique ou thermodurcissables telles que des lentilles optiques, notamment des lentilles ophtalmiques, et tout spécialement des moules ou parties de moules en verre minéral utilisés pour la fabrication des
15 lentilles ophtalmiques.

Typiquement, une lentille ophtalmique en verre organique, finie ou semi-finie, est obtenue par moulage d'une composition transparente, comprenant essentiellement des matériaux organiques, dans la cavité d'un moule.

20 La composition de moulage, essentiellement organique, peut être thermoplastique et injectée à température élevée sous pression dans la cavité du moule, c'est-à-dire qu'après moulage l'article solide obtenu est constitué d'un matériau thermoplastique, ou elle peut être une composition thermodurcissable et être introduite sous forme d'une
25 composition liquide de monomères et/ou oligomères par coulage dans la cavité de moulage du moule puis polymérisée et/ou réticulée par voie thermique ou par irradiation, notamment par irradiation UV, pour après moulage former un article thermodur.

Classiquement, les moules utilisés pour fabriquer des lentilles
30 ophtalmiques comprennent deux parties de moules distinctes, généralement en verre minéral, qui sont assemblées au moyen d'un joint périphérique ou d'un ruban adhésif pour définir une cavité de moulage. Les surfaces des parties de moules définissant la cavité de moulage sont des surfaces de qualité « optique », c'est-à-dire des surfaces ayant une
35 géométrie et un état de surface appropriés pour conférer à la lentille

moulée des surfaces ayant la géométrie et la qualité optique requises. La composition de moulage constituée essentiellement de matériaux organiques est alors injectée ou coulée dans la cavité du moule puis durcie, par exemple par élimination du solvant dans le cas des matériaux thermoplastiques injectés ou par polymérisation et/ou réticulation dans le cas des matériaux thermodurcissables, puis les parties de moule sont démontées pour récupérer la lentille.

Après démoulage et récupération de la lentille, les moules ou parties de moule sont récupérés et nettoyés afin d'en éliminer les matériaux résiduels, notamment les matériaux organiques restant sur ceux-ci et sont réutilisés dans le processus de moulage.

Si le moule n'est pas parfaitement nettoyé, les lentilles ultérieurement moulées avec ce moule présenteront des défauts optiques qui ne permettront pas leur commercialisation.

En outre, ces moules ou parties de moules, qui sont coûteux, en particulier les moules ou parties de moules ayant des surfaces à géométrie progressive définissant la qualité de moulage, doivent pouvoir être réutilisés un très grand nombre de fois et le traitement de nettoyage doit donc altérer au minimum leur état de surface, notamment leur géométrie, de façon à préserver leur durée de vie.

La solution de nettoyage doit elle-même être peu coûteuse, avoir une faible toxicité et présenter une durée de vie suffisante pour être réutilisable et permettre le traitement d'un grand nombre de moules ou parties de moules.

Différentes solutions de nettoyage ont été proposées, notamment dans les brevets US-5,954,891 et GB-2 172 304.

Le brevet US-5,954,891 décrit une solution de nettoyage pour éliminer des souillures résineuses qui comprend un alcool aromatique et un composé d'oxyde d'alkylène et éventuellement un hydroxyde de métal alcalin.

Le brevet GB-2 172 304 décrit des solutions de nettoyage notamment pour éliminer les souillures de matériaux thermoplastiques, comprenant une lactone et éventuellement un alcool, notamment de l'alcool benzylique. Lorsque cette solution de nettoyage contient un

alcool, l'alcool représente de préférence 50 à 90% en poids du liquide de nettoyage.

La présence de quantités importantes d'alcool aromatique, notamment d'alcool benzylique, abîme très rapidement les moules
5 nettoyés, notamment les moules ayant des surfaces à géométrie complexe, par exemple les moules à surface progressive, rendant ceux-ci inutilisables après un petit nombre de nettoyage.

L'invention a donc pour objet de fournir une nouvelle solution de nettoyage au moins aussi efficace que les solutions de l'art antérieur,
10 plus économique et moins polluante pour l'environnement.

L'invention a encore pour objet une telle solution de nettoyage qui ne nuit pas à la qualité des moules même après un grand nombre de nettoyages et notamment qui ne nuit pas à la qualité des surfaces optiques des moules ou parties de moule même après un grand nombre
15 de nettoyages.

Enfin, l'invention a pour objet une telle solution de nettoyage qui contient une faible teneur de dérivés aromatiques hydroxylés, notamment d'alcool benzylique.

Les buts ci-dessus sont atteints selon l'invention par une solution
20 de nettoyage qui comprend, par rapport au poids total de la solution :

- (A) Plus de 50% en poids, de préférence plus de 60% en poids, mieux plus de 70% en poids et mieux encore plus de 80% en poids d'au moins une lactone ;
- (B) Au moins un composé tensio-actif dont le HLB varie de 8 à 15.

25 De préférence, le tensio-actif B présente un HLB variant de 9 à 14, préférentiellement de 10 à 13.

Le rapport hydrophile-lipophile (HLB pour « Hydrophilic-Lipophilic Balance ») est connu de l'homme de l'art.

Il s'agit d'une grandeur sans dimension rendant compte de
30 l'importance relative du ou des groupements polaires et de la partie apolaire, et qui conditionne les affinités relatives de la molécule pour l'eau et pour les milieux organiques peu polaires. Cette valeur varie de 0 à 20.

Le HLB peut être déterminé par diverses méthodes, par exemple
35 $HLB = H/5$.

H étant le pourcentage massique de la partie hydrophile de la molécule.

Ou bien $HLB = 20 [1 - (I_s/I_a)]$, dans le cas des acides gras éthoxylés.

I_s étant l'indice de saponification du non ionique

5 I_a étant l'indice d'acide de l'acide gras.

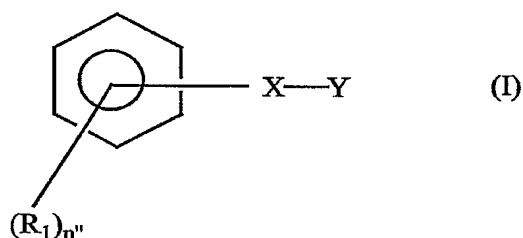
On peut aussi déterminer le HLB comme somme de facteurs structuraux, chaque groupe de la molécule apportant sa contribution à l'élaboration du HLB (Méthode de Davies).

10 Dans ce cas $HLB = 7 + \Sigma (\text{groupe hydrophile}) - \Sigma (\text{groupe lipophile})$.

Préférentiellement, le tensio-actif B comprend au moins un groupe hydroxy libre.

Les tensio-actifs B plus particulièrement recommandés sont non
15 ioniques et comportent des groupements polyoxyéthylène.

Les tensio-actifs B préférés ont pour formule :



dans laquelle R_1 désigne un groupement hydrocarboné, de préférence
20 alkyle, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 15 atomes de carbone, mieux de 7 à 15 atomes de carbone ;

n'' est un entier de 1 à 5, préférentiellement n'' est égal à 1 ;

X désigne un lien valentiel, -O-, -OCH₂, C=O ou (CH₂)_k, k étant un
nombre entier variant de 1 à 2 ;

25 Y désigne (RO)_jH où j est un entier variant de 2 à 40, préférentiellement de 2 à 20, mieux de 4 à 15 et mieux encore de 6 à 12.

R est un groupe hydroxycarboné divalent, de préférence alkylène comportant 1 à 4 atomes de carbones, de préférence ayant 2 atomes de carbones.

30 Préférentiellement, le tensio-actif préférés B a pour formule :

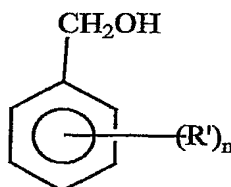


dans laquelle

l est un entier variant de 6 à 13

5 m est un entier variant de 3 à 15

Préférentiellement, le composant C a pour formule :



dans laquelle n désigne un entier de 0 à 5, préférentiellement 0 ou 1 ;

R' représente un groupement alkyle, préférentiellement de 1 à 5 atomes de carbone ; ou

10 R' représente un groupement alkoxy $-\text{[O-Z]}_n\text{H}$, formule dans laquelle Z représente un groupement alkyle divalent, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone ;

De préférence R' représente un groupement alkyle.

n' est un entier de 0 à 10.

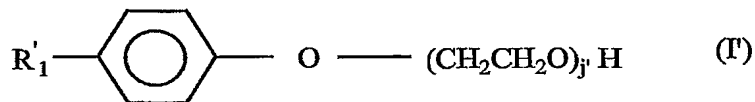
15 De préférence la solution de nettoyage selon l'invention comprend 85% en poids du poids total d'au moins une lactone.

De préférence, la solution de nettoyage comprend par rapport au poids total de la solution de 1 à 10%, de préférence de 2 à 5% en poids de tensio-actif B.

20 De préférence, le composant (C) de la solution de nettoyage de l'invention est un alcool benzylique, substitué ou non, et préférentiellement l'alcool benzylique,

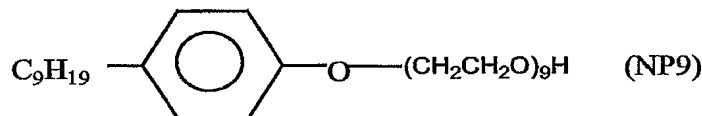
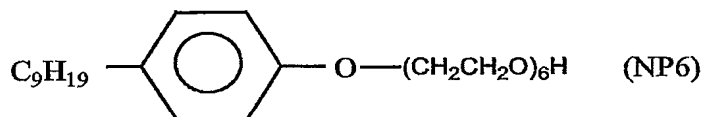
De préférence, le composant (C) représente 0,1 à 20% en poids, et mieux de 2 à 10% en poids du poids total de la solution.

25 De préférence également, le composant (B) de la solution de nettoyage de l'invention est choisi parmi les composés de formule (I') :



dans laquelle R'_1 est un radical alkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ et j est un entier de 5 à 10.

Les composés de formule (I') préférés sont les composés de formules :



De préférence encore le constituant (B) comprend un mélange d'au moins deux composés de formule (I') et notamment les composés NP6 et NP9.

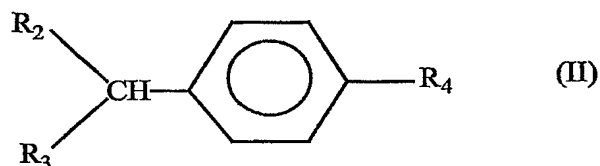
Comme indiqué précédemment, le constituant principal A de la solution de nettoyage selon l'invention est une lactone ou un mélange de lactones, de préférence choisie parmi les esters cycliques à 4 à 6 chaînons ayant un groupe fonctionnel ester $-\text{CO}-\text{O}-$ dans leur cycle et leurs dérivés.

Parmi les lactones convenant pour la présente invention on peut citer l' α -angelicalactone, la β -propiolactone, la γ -butyrolactone, la γ -caprylo-lactone, la γ -laurolactone, la γ -palmitolactone, la γ -stéarolactone, la γ -croto-lactone, la γ -valérolactone, la δ -valérolactone, la γ -caprolactone, la δ -capro-lactone, la γ -gluconolactone et leurs mélanges.

La lactone particulièrement préférée est la butyrolactone.

Les solutions de nettoyage selon l'invention peuvent également comporter un constituant (D) additionnel choisi parmi les composés

aromatiques à substitutions alkyles et exempts de groupement hydroxyl, en particulier les composés de formule (II) :

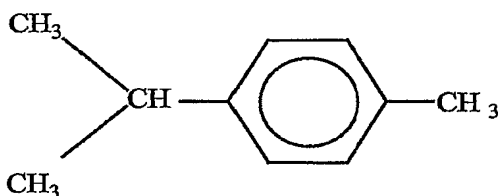


5

où R₂ et R₃ identiques ou différents l'un de l'autre, sont des groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et R₄ représente H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Un composé de formule (II) préféré est le paracymène :

10



Ce composant ou ces composants additionnels (D) peuvent être présents jusqu'à 10% en poids, de préférence jusqu'à 8% en poids et mieux jusqu'à 5% en poids par rapport au poids total de la solution de nettoyage.

15

Enfin la solution de nettoyage selon l'invention a un pH généralement de 4 à 7.

La présente invention concerne également un procédé de nettoyage d'un article souillé par des matériaux organiques, notamment un moule ou une partie de moule, de préférence en verre minéral, et en particulier pour le moulage de lentilles ophtalmiques finies ou semi-finies, pouvant avoir une surface à géométrie progressive, qui comprend l'immersion de l'article souillé dans une solution de nettoyage telle que définie précédemment.

20

En général, lors de l'étape d'immersion, la solution de nettoyage se trouve à une température de 40 à 80°C, typiquement de 60 à 75°C, et la durée de l'immersion est de 5 mn ou moins.

De préférence, après l'étape d'immersion dans la solution de nettoyage selon l'invention, le procédé de l'invention comprend une
5 étape d'immersion de l'article souillé dans une solution aqueuse basique. Généralement cette solution aqueuse basique comprend 1 à 10% en poids d'hydroxyde alcalin, de préférence d'hydroxyde de potassium par rapport au poids total de la solution aqueuse.

10 La solution aqueuse basique peut également comporter de petites quantités d'un ou plusieurs agents détergents classiques tels que des acides et sels alcalins d'acides polyhydroxylés ou des acides sels alcalins d'acides sulfoniques aromatiques. A titre d'exemple de ces agents détergents additionnels on peut citer le gluconate de sodium,
15 l'acide dodécyl benzène sulfonique et ses sels alcalins et l'acide disulfonique du diphenyl oxyde et ses sels alcalins (DPOS).

Ces agents détergents peuvent représenter jusqu'à 10% en poids de la solution aqueuse basique, de préférence jusqu'à 5% de celle-ci.

La température de la solution aqueuse basique est généralement
20 de 40 à 70°C et la durée d'immersion dans cette solution est de 5 mn ou moins.

Généralement, après l'immersion dans la solution de nettoyage selon l'invention ou la solution aqueuse basique, si on utilise également celle-ci, les moules ou parties de moules nettoyés sont rincés à l'eau
25 généralement de l'eau adoucie, déionisée ou distillée, puis séchés à une température de 80 à 100°C, de préférence 80 à 90°C, par exemple par soufflage d'air ou en étuve.

Les souillures des moules et parties de moules peuvent être tous matériaux organiques classiquement utilisés pour le moulage de lentilles
30 ophtalmiques et notamment les matériaux de moulage durcis, polymérisés et/ou réticulés résultant de la fabrication par moulage de ces lentilles ophtalmiques. Ces matériaux peuvent être des matériaux thermoplastiques ou thermodurcissables.

L'invention permet également d'éliminer par simple trempage des
35 revêtements, en particulier de type époxy (par exemple Araldite™)

utilisés pour protéger une première surface optique d'un article présentant deux faces principales tel qu'un moule, lors de l'usinage de la seconde face de l'article.

En particulier, ces matériaux peuvent être des matériaux résultant du moulage de di(méth)acrylate, en particulier de matériaux à base de di(méth)acrylate de bisphénol-A polyalkoxylé ou non ou encore des matériaux à base de polythiouréthane, en particulier les matériaux connus sous la dénomination MR7 commercialisés par la société Mitsui.

Dans le cas de matériaux de type thiouréthane, il est préférable d'effectuer une étape de prélavage par une solution aqueuse basique, éventuellement additionnée de surfactants, suivie optionnellement par un trempage dans une solution comprenant un solvant organique tel que la N-méthylpyrrolidone (NMP), l'acétone, les alcools.

Exemples 1 à 12

On a réalisé les solutions de nettoyage selon l'invention en mélangeant les matières premières indiquées, sous agitation légère pendant 30 mn. Les compositions des solutions de nettoyage selon l'invention sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

On a immergé des moules en matière minérale souillés par des résidus d'une matière thermodurcissable à base de poly[bisphénolpoly(alkoxylé)diméthacrylate] dans les solutions de nettoyage dans les conditions indiquées au tableau 1.

Pour chacune des solutions de nettoyage données en exemple, on a traité 20 moules (soit 40 parties de moules).

Les solutions de nettoyage sont agitées à 700 tr/minute et à une température de 75°C (solutions 1 à 10) et 70°C (solutions 11 et 12).

La durée d'immersion est dans tous les cas de 3 minutes.

Après retrait de la solution de nettoyage, les moules sont immergés 3 minutes dans une solution aqueuse basique à 60°C ayant la

composition suivante, en poids :

Eau déionisée	89%
Solution aqueuse KOH à 90%	6%
Gluconate de sodium	3%
Acide dodécyl benzène sulfonique	1%
Disulfonate de diphenyl oxyde (DPOS 45)	1%

Après retrait des moules de la solution aqueuse basique, ces moules sont rincés à l'eau désionisée puis séchés par soufflage d'air chaud pendant 3 minutes et les moules ainsi nettoyés sont inspectés visuellement.

- 5 Le contrôle des moules après lavage est effectué avec une lampe SPOT WALDMAN HPT20 en éclairage rasant sur la surface optique du moule, dans un environnement de lumière tamisée.

- Les défauts sont repérés à l'œil nu sous la forme de zones localement plus contrastées (plus lumineuses), sur la surface optique du
10 moule.

 Les résultats du nettoyage de ces moules sont indiqués dans le tableau 2.

TABLEAU 1**SOLUTIONS DE NETTOYAGE (% en poids)**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>Constituant A</u>												
Butyrolactone	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87
<u>Constituant C</u>												
Alcool benzylique	-	-	-	-	-	-	10	-	-	5	-	-
<u>Constituant B</u>												
NP6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1,5
NP9	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1,5
<u>Constituant D</u>												
Cumène	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	10	-
Paracymène	-	-	-	-	-	-	-	-	10	5	-	10
<u>Solvants</u>												
Cyclohexanone	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMS	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diacétone alcool	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Methyl isopropyl cetone	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
NMP	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-

5

DMS : Diméthylsulfoxyde

NMP : N-méthylpyrrolidone

- : signifie que le produit correspondant ne figure pas dans la formulation.

10

15

TABLEAU 2

Solution de nettoyage	Qualité du nettoyage
1	-
2	-
3	-
4	-
5	-
6	-
7	-
8	+
9	+
10	++
11	-
12	+

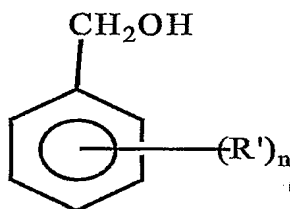
- 5 - nettoyage acceptable : au moins 80% des moules ne présentent plus
aucun défaut au test d'inspection visuelle décrit
précédemment.
- + bon nettoyage : au moins 95% des moules ne présentent plus
aucun défaut au test d'inspection visuelle.
- 10 ++ bon nettoyage / flash décollé en 25 secondes
(flash : résidus de polymère sous forme
d'agréats répartis sur la tranche des parties de
moules).

15

20

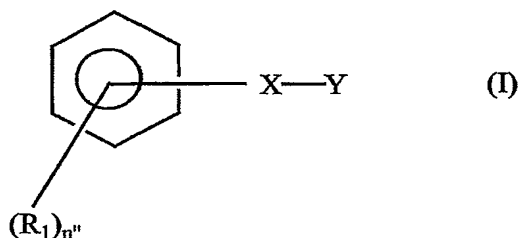
REVENDICATIONS

1. Solution de nettoyage caractérisée en ce qu'elle comprend, par
5 rapport au poids total de la solution :
- (A) plus de 50% en poids, de préférence plus de 60% en poids, mieux
plus de 70% en poids et mieux encore plus de 80% en poids d'au moins
une lactone ;
- (B) au moins un composé tensio-actif dont le HLB varie de 8 à 15.
- 10 2. Solution de nettoyage selon la revendication 1, caractérisée en
ce qu'elle comprend, par rapport au poids total de la solution :
- (C) 0,1 à 20% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids, et mieux
de 2 à 10% en poids d'au moins un alcool benzylique, substitué ou non.
3. Solution de nettoyage selon la revendication 2, caractérisée en
15 ce que le composant C a pour formule :



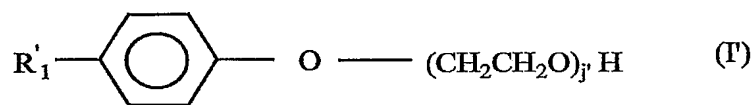
- dans laquelle n désigne un entier de 0 à 5, préférentiellement 0 ou 1 ;
R' représente un groupement alkyle, préférentiellement de 1 à 5 atomes
de carbone ; ou
- 20 R' représente un groupement alkoxy $-(O-Z)_{n'}H$, dans lequel Z représente
un groupement alkyle divalent, de préférence de 2 à 4 atomes de
carbone ;
n' est un entier de 0 à 10.
4. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensio-actif B
présente un HLB variant de 9 à 14, préférentiellement de 10 à 13.
5. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensio-actif B
comprend au moins un groupement hydroxy libre.

6. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le constituant B à pour formule :



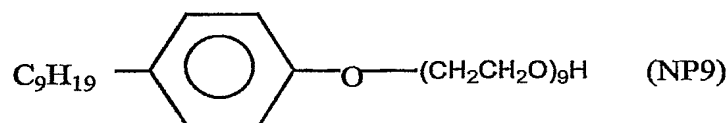
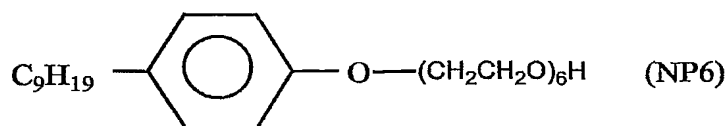
- 5 dans laquelle R_1 désigne un groupement hydrocarboné, de préférence alkyle, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 15 atomes de carbone, mieux de 7 à 15 atomes de carbone ;
 n'' est un entier de 1 à 5, préférentiellement n'' est égal à 1 ;
 X désigne un lien valentiel, $-O-$, $-OCH_2$, $C=O$ ou $(CH_2)_k$, k étant un entier
 10 variant de 1 à 2 ;
 Y désigne $(RO)_jH$ où j est un entier variant de 2 à 40, préférentiellement de 2 à 20, mieux de 4 à 15 et mieux encore de 6 à 12 ;
 R est un groupement hydrocarboné divalent, de préférence ayant 2 atomes de carbone.

- 15 7. Solution de nettoyage selon la revendication 6, caractérisée en ce que le composant B répond à la formule :



dans laquelle R'_1 est un radical alkyle comprenant de 5 à 10 atomes de carbone et j' est un entier de 5 à 10.

- 20 8. Solution de nettoyage selon la revendication 7, caractérisée en ce que le tensio-actif B est choisi parmi les composés de formule :



9. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le tensio-actif B a pour
5 formule :



dans laquelle

l est un entier variant de 6 à 13

10 m est un entier variant de 3 à 15

10. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, par rapport au poids total de la solution de 1 à 10%, de préférence de 2 à 5% en poids de tensio-actif B.

15 11. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisée en ce que le constituant C est l'alcool benzylique.

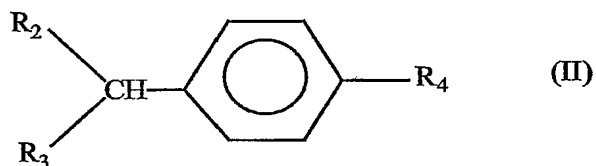
12. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, par
20 rapport au poids total de la solution, au moins 85% d'au moins une lactone.

13. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la lactone est choisie parmi les esters cycliques à 4 à 6 chaînons ayant un groupe fonctionnel
25 ester -CO-O- dans leur cycle et leurs dérivés

14. Solution de nettoyage selon la revendication 13, caractérisée en ce que la lactone est choisie parmi l' α -angelica-lactone, la β -propiolactone, la γ -butyrolactone, la γ -caprylolactone, la γ -

laurolactone, la γ -palmitolactone, la γ -stéarolactone, la γ -crotolactone, la γ -valérolactone, la δ -valérolactone, la γ -caprolactone, la δ -caprolactone, la γ -gluconolactone et leurs mélanges.

15. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé additionnel (D) de formule :



- 10 dans laquelle R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont des groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et R_4 représente H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

- 15 16. Solution de nettoyage selon la revendication 15, caractérisée en ce que le (ou les) composé(s) additionnel(s) représente(nt) jusqu'à 10%, de préférence jusqu'à 8%, et mieux jusqu'à 5% du poids de la solution de nettoyage.

17. Solution de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a un pH de 4 à 7.

- 20 18. Procédé de nettoyage d'un article souillé par des matériaux organiques, caractérisé en ce qu'il comprend l'immersion de l'article souillé dans une solution de nettoyage selon d'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Procédé de nettoyage selon la revendication 18, caractérisé en ce que la solution de nettoyage est à une température comprise entre 40 et 80°C.

- 25 20. Procédé de nettoyage selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que la durée de l'immersion est de 5 minutes ou moins.

21. Procédé de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend, après l'immersion de l'article souillé dans la solution de nettoyage, l'immersion de l'article dans une solution aqueuse basique comprenant 1 à 10% en

poids d'hydroxyde de potassium par rapport au poids total de la solution aqueuse.

22. Procédé de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que l'article est souillé par un
5 matériau thermodurcissable.

23. Procédé de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisé en ce que l'article est en verre minéral.

24. Procédé de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que l'article est un moule pour
10 lentilles optiques, notamment ophtalmiques.

25. Procédé de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisé en ce que l'article a une surface à géométrie progressive.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B29C33/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C23G C11D A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 106 525 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 21 April 1992 (1992-04-21) column 2, line 56 - column 3, line 25; claims 1,6-8,10,14,15,17,18	1-25
A	GB 2 172 304 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 17 September 1986 (1986-09-17) cited in the application page 1, line 34 - line 63; claims 1-8	1-25
A	GB 1 586 471 A (VICKERS LIMITED) 18 March 1981 (1981-03-18) the whole document	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2005

Date of mailing of the international search report

18/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethé, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5106525	A	21-04-1992	NONE	
GB 2172304	A	17-09-1986	HK 55289 A	21-07-1989
			JP 1799724 C	12-11-1993
			JP 5002720 B	13-01-1993
			JP 61159499 A	19-07-1986
GB 1586471	A	18-03-1981	DE 2725499 A1	29-12-1977
			FR 2354377 A1	06-01-1978
			IT 1083759 B	25-05-1985
			NL 7706062 A	12-12-1977

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050232

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B29C33/72

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B29C C23G C11D A61L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	US 5 106 525 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 21 avril 1992 (1992-04-21) colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 25; revendications 1,6-8,10,14,15,17,18	1-25
A	GB 2 172 304 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 17 septembre 1986 (1986-09-17) cité dans la demande page 1, ligne 34 - ligne 63; revendications 1-8	1-25
A	GB 1 586 471 A (VICKERS LIMITED) 18 mars 1981 (1981-03-18) le document en entier	1-25

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 septembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/10/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luethe, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050232

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5106525	A	21-04-1992	AUCUN	
GB 2172304	A	17-09-1986	HK 55289 A	21-07-1989
			JP 1799724 C	12-11-1993
			JP 5002720 B	13-01-1993
			JP 61159499 A	19-07-1986
GB 1586471	A	18-03-1981	DE 2725499 A1	29-12-1977
			FR 2354377 A1	06-01-1978
			IT 1083759 B	25-05-1985
			NL 7706062 A	12-12-1977